

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. Hanada et al.

11/27/01

Q67285

10f1

FF-5
D.B.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月30日

出願番号
Application Number:

特願2000-364496

出願人
Applicant(s):

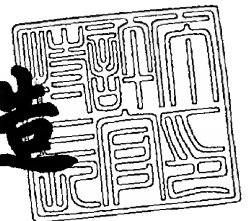
住友化学工業株式会社



2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074335

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152234

【提出日】 平成12年11月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 花田 暁

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 黒田 竜磨

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂発泡シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片側に、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1 / A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡シート。

【請求項 2】

前記非発泡表面層が、ポリオレフィン系樹脂および該ポリオレフィン系樹脂 100 重量部あたり 0.1 ～ 100 重量部のカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリオレフィン系樹脂発泡シート。

【請求項 3】

前記発泡層と前記非発泡表面層との間に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂非発泡層を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィン系樹脂発泡シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなるからなる層を積層したときの接着強度が高く、さらに比較的極性の低いポリオレフィン系樹脂や、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などの比較的極性の高い樹脂からなる層を積層しても接着強度の高いポリオレフィン系樹脂発泡シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

発泡層を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートは、その優れた断熱性、軽量性を活かして、建築・土木材料、空調機器部品、冷蔵・冷凍機器部品、車両・船舶

材料、容器包装材などとして広く使用されている。

特に容器包装分野においては、シール性を有する無延伸ポリプロピレンフィルム（CPPフィルム）を積層したり、食品などの内容物を酸化劣化させることなく長期保存するためにバリア樹脂からなる層を積層したポリオレフィン系樹脂発泡シートが好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、ポリオレフィン系フィルムを積層したときには十分な接着強度を有するものの、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときに、接着強度が低いという欠点がある。

上記従来技術の問題点に鑑みて、本発明の目的は、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときに高い接着強度を有し、かつポリオレフィン系樹脂など比較的極性の低い熱可塑性樹脂においても高い接着強度を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、発泡層と、その少なくとも片側に非発泡表面層を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいて、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1 / A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を積層してなるシートが、比較的極性の低いポリオレフィン系樹脂のみならず、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときに高い接着強度を有し、さらにポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、PVCなどの比較的極性の高い熱可塑性樹脂からなる層を積層しても高い接着強度を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

すなわち本発明は、ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片側に、赤外吸

収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1/A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を有する、ポリオレフィン系樹脂発泡シートを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明にかかるポリオレフィン系樹脂発泡シートは、少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂発泡層と、その少なくとも片側に、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1/A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を有することを特徴とする。

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、その表層にエチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときの接着強度が高く、さらに比較的極性の低いポリオレフィン系樹脂や、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、PVCなどの比較的極性の高い樹脂からなる層を積層しても高い接着強度が得られるという有利な性質を有する。

ポリオレフィン系樹脂からなる表面層を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートは、その表面層上にポリオレフィン系樹脂からなる層を積層したときには高い接着強度が得られるが、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどの比較的極性の高い樹脂を積層したときには接着強度が著しく低く、剥離が生じやすい。

そこで、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片側に、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1/A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を配置する。本発明のポリオレフィン系樹脂発

泡シートとさまざまな種類の熱可塑性樹脂からなる層との接着強度は、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの非発泡表面層における吸光度の比、 A_1/A_2 を変えることにより、調節可能である。

【0007】

本発明において、赤外吸収スペクトルの測定は以下の方法により行われる。まず、試料を、それに含まれる主な構成樹脂の融点よりも $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度高い温度（ポリプロピレン系樹脂ならば 200°C 程度）で3分間熱プレスし、さらに 30°C 5分間の冷却プレスに付して厚さ $30\sim 80\mu\text{m}$ のフィルムを作製する。このフィルムを赤外線分光装置（例えば、パーキンエルマー（株）製のFT-IR測定装置 1600型など）に装填して赤外吸収スペクトルを測定する。

【0008】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいては、非発泡表面層を構成する熱可塑性樹脂組成物の、赤外吸収スペクトルにおける $1700\sim 1750\text{cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455\sim 1465\text{cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1/A_2 が $1\times 10^{-8}\sim 1\times 10^{-1}$ の範囲内にあることを特徴とするが、比 A_1/A_2 は、 $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-1}$ の範囲内にあることがより好ましく、 $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}$ の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0009】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの非発泡表面層を構成する樹脂材料は、ポリオレフィン系樹脂および該ポリオレフィン系樹脂100重量部あたり0.1～100重量部のカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂を含むものであることが好ましい。

非発泡表面層に含まれるポリオレフィン系樹脂100重量部あたりのカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の量は、0.5～100重量部であることがより好ましく、1～50重量部であることがさらに好ましく、5～30重量部であることが特に好ましい。

ポリオレフィン系樹脂100重量部あたり0.1重量部以上のカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂が含まれると、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シート

にエチレンービニルエステル共重合体ケン化物などの極性の高い樹脂を積層したときの接着強度が特に優れ、しかも100重量部以下の量で含まれると、比較的極性の低いポリオレフィン系樹脂を積層したときの接着強度が特に優れる。

【0010】

本発明において、発泡層とは、発泡倍率が2倍以上40倍以下、好ましくは3倍以上10倍以下である。発泡層の発泡倍率が2倍未満であると、ポリオレフィン系樹脂発泡シートの断熱性が十分でなくなる。発泡層の発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量や成形加工時の物理的条件の調節により調整可能である。

また非発泡層とは、発泡倍率が1.0倍以上1.5倍以下、好ましくは1.0倍以上1.1倍以下の層である。

【0011】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの厚みは0.1～3mmであることが好ましい。厚みが0.1mm以上であれば実用上十分なシート剛性が達成され、3mm以下であればシートの取り扱いが極めて容易である。発泡層の厚みは、十分な断熱性を達成するために0.3mm以上であることが好ましく、断熱性の観点からは、発泡層は厚いほど好ましい。

非発泡表面層を少なくとも片側に有するポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいては、非発泡表面層の厚さは、表面の平滑性、即ち外観が良好であれば特に限定されず、シートの用途などに応じて適宜設定されるが、1 μ m以上であることが好適であり、より好ましくは10 μ m以上、さらに好ましくは50 μ m以上である。非発泡表面層が厚すぎると、ポリオレフィン系樹脂発泡シートの軽量性において不利になる。

【0012】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいて、発泡層を構成するポリオレフィン系樹脂は特に限定されないが、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選ばれる2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などが挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。発泡層は1種類のためのポリオレフィン系

樹脂を含んでもよく、また、2種以上のポリオレフィン系樹脂を含んでもよい。耐熱性の観点から、ポリプロピレン系樹脂が好ましく、成形性の向上のため、ポリプロピレン系樹脂にはポリエチレンが少量配合されていることが好ましい。

【0013】

特に好ましいポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体およびプロピレン単位を50モル%以上含むプロピレン系共重合体を挙げることができる。プロピレン系共重合体におけるプロピレンとの共重合成分の好ましい例としては、エチレンおよび炭素数4～10の α -オレフィンを挙げることができる。炭素数4～10の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンおよび1-オクテンが挙げられる。該プロピレン系共重合体中のプロピレン以外のモノマー単位の含有量は、エチレン単位については10重量%以下、 α -オレフィン単位については30重量%以下が好ましい。

【0014】

ポリプロピレン系樹脂の中でも、均一性の高い気泡構造を有する発泡層が形成可能であることから、(a)長鎖分岐ポリプロピレン、および(b)第1段階で固有粘度が5dl/g以上の結晶性ポリプロピレンを合成し、第2段階で固有粘度が3dl/g未満の結晶性ポリプロピレンを連続的に合成し、第1段階によるポリプロピレンの含有量が0.05～25重量%で、全体として固有粘度が3dl/g未満、 M_w/M_n が10未満であるポリプロピレンが好適である。

【0015】

発泡層を形成するために使用する発泡剤としては、いわゆる化学発泡剤および物理発泡剤のいずれも使用可能であり、使用可能な化学発泡剤としては、窒素ガスを発生する熱分解型発泡剤（アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）など）、炭酸ガスを発生する熱分解型無機発泡剤（重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムなど）などが挙げられ、使用可能な物理発泡剤としては、プロパン、ブタン、水、炭酸ガスなどが挙げられる。これらの中でも、水、炭酸ガスなど高温条件や火に対して不活性な物質が好適である。特に発泡層構成樹脂として

ポリプロピレン系樹脂を使用する場合には、炭酸ガスの使用が好適である。

本発明において、発泡剤の使用量は臨界的ではなく、所望の発泡倍率が得られるように発泡剤の種類、樹脂の種類等に応じて適宜調節すればよい。

【0016】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの非発泡表面層を構成するポリオレフィン系樹脂は、本発明の特徴を損なわないものであれば特に限定するものではない。例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数2～6のオレフィンの単独重合体、および炭素数が2～10のオレフィンから選択される2種以上のモノマーから構成されるオレフィン共重合体などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。発泡層は1種類のためのポリオレフィン系樹脂を含んでもよく、また、2種以上のポリオレフィン系樹脂を含んでもよい。これらポリオレフィン系樹脂の中でも、発泡層の破泡を抑え外観良好なポリオレフィン系樹脂発泡シートを得る観点から、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂が好ましく、耐熱性の観点から長鎖分岐ポリプロピレンが特に好ましい。

【0017】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいて、非発泡表面層を構成するカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、不飽和カルボン酸またはその無水物によりグラフト変性した、オレフィン系重合体が挙げられる。例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体などが挙げられる。耐熱性の観点から無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体が特に好ましい。市販されているものとしては、三井化学製のアドマー（商品名）（PPベースタイプのQFシリーズ）などが挙げられる。

【0018】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいて、非発泡表面層に含まれるカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂はカルボキシル基の重量比が0.01～1重量%であることが、非発泡表面層とその上に積層する熱可塑性樹脂シートとの

接着強度を高める観点から好ましい。

【0019】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおいて、非発泡表面層は、ポリオレフィン系樹脂およびカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂以外に、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどの比較的極性の高い1種類以上の熱可塑性樹脂を含んでいてもかまわない。

非発泡表面層に比較的極性の高いこれらの樹脂を配合することにより、それと同じ樹脂またはそれと同程度の極性をもつ樹脂材料からなる層を本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートに積層したときの接着強度をさらに高くすることができる。例えば非発泡表面層にエチレンービニルエステル共重合体ケン化物を配合することにより、本発明のシートにエチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときの接着強度が高くなる。

非発泡表面層にエチレンービニルエステル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどの樹脂を含む量は、非発泡表面層に含まれるポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.1～40重量部であることが好ましい。0.1重量部より少ないと接着強度を高くする効果がほとんど得られず、40重量部より多いと非発泡表面層にポリオレフィン系樹脂からなる層を積層するときの接着強度が低下するため好ましくない。

【0020】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートにおける非発泡表面層を構成する樹脂には、ポリオレフィン系樹脂発泡シート、熱可塑性樹脂発泡シート、熱可塑性樹脂フィルムなどをスクラップした樹脂、あるいは上記の樹脂シートおよびフィルムを製造する際に発生する端材からなる樹脂をリサイクルして配合してもよい。上記のスクラップおよび端材からなる樹脂のリサイクル品の配合量は特に限定されるものではないが、通常非発泡表面層を構成する樹脂のうち30～100wt%であることが好ましい。

また、上記のスクラップおよび端材からなる樹脂のリサイクル品を配合するこ

とにより、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートを製造するコストを低減することが可能である。

【0021】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、少なくとも1層の発泡層を有し、その少なくとも片側に非発泡表面層を有する限り、層構成は特に限定されないが、製造し易さの面から、非発泡表面層／発泡層／非発泡表面層という3層構造や、非発泡表面層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡表面層という5層構造を有するものが好ましい。

【0022】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、ポリオレフィン系樹脂発泡層と、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1/A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層の間に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂を含む非発泡層を含んでいてもよい。長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂を含む非発泡層を設けることにより、発泡層の破泡によるシート表面状態悪化を低減させることが可能となり、外観良好なシートを得ることができる。

発泡層と非発泡表面層の間に、長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂を含む非発泡層を設けたシートにおいても、比 A_1/A_2 の値が 1×10^{-1} よりも大きくなると、非発泡表面層と隣接する長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂を含む非発泡層の接着強度が低下するため好ましくない。

上記長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂としては、分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たす長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂が特に好ましい。分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を満たす長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂は溶融状態での強度が高く、この非発泡層をポリオレフィン系樹脂発泡層に隣接して設けることにより、気泡の破壊、特に発泡層の表面付近の気泡の破壊による凹凸の発生を防止することができ、ポリオレフィン系樹脂発泡シート表面の荒れを防ぎ、外観良好なシートを得ることが可能になる。かかる好ましい長鎖分岐ポリオレフィン系樹脂の例としては、市販品として入手可能なモンテル社製の

ポリプロピレンPF-814が挙げられる。

【0023】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

$$\text{分岐度指数 } [A] = [\eta]_{\text{Br}} / [\eta]_{\text{Lin}}$$

ここで $[\eta]_{\text{Br}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂の固有粘度であり、 $[\eta]_{\text{Lin}}$ は、長鎖分岐を有するポリオレフィン系樹脂と同じ繰り返し単位と、重量平均分子量を有する、直鎖ポリオレフィンの固有粘度である。

固有粘度は極限粘度数とも呼ばれ、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は特にポリマー分子の分子量と、分岐度に依存する。したがって長鎖分岐を有するポリマーを、同じ重量平均分子量の直鎖ポリマーと比較する時、固有粘度はポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、上記の固有粘度の比を分岐度指数とした。ポリプロピレンの固有粘度の測定方法は、エリオット等[J. Appl. Polym. Sci., 14, 2947-2963 (1970)]により記載されている。ポリプロピレンの固有粘度は、テトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について例えば135℃において測定することが可能である。なお、重量平均分子量(Mw)は種々の方法で測定できるが、M. L. McConnellによって、American Laboratory, May, 63-75 (1978)に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱強度測定法が特に好ましく用いられる。

【0024】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、その表層上に熱可塑性樹脂からなる層を積層することができる。積層する熱可塑性樹脂は、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物が特に好適に用いられる。

その他の熱可塑性樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレンなどの、比較的極性の低い樹脂からなるポリオレフィン系樹脂、あるいは、ポリビニルアルコール、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含

有樹脂、エチレンービニルエステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、アイオノマー樹脂などの比較的極性の高い樹脂が挙げられる。また、これらの樹脂をグラフト変性、架橋あるいは分子鎖末端を修飾して得られる、いわゆる変性樹脂も使用することができる。

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートに積層する熱可塑性樹脂の形態は特に限定されるものではなく、例えばフィルム、シート、不織布、網状物などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

熱可塑性樹脂からなる層を本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートに積層する方法としては、例えば、押出ラミネーションや、熱可塑性樹脂のシート又はフィルムと本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの上にポリプロピレンなど他の熱可塑性樹脂を溶融押出して積層するサンドラミネーション、あるいは熱可塑性樹脂のシートまたはフィルムと、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの少なくとも一方の表面を熱風あるいは赤外線ヒーターにより加熱溶融させて積層する方法が挙げられる

積層の方法としては、発泡シートの軽量性、コストの面からは、発泡シートと熱可塑性樹脂からなる層を二本以上のロールから構成されるニップロールに通し、ニップ部にエアナイフなどから熱風をあてることで発泡シートと熱可塑性樹脂からなる層の少なくとも一方の表面を加熱溶融させ、ニップロールで圧着することにより積層化させる熱貼合法が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートに熱可塑性樹脂を積層したときの接着強度は、以下の方法により測定する。

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートと別の熱可塑性樹脂の積層体を使用し、この積層体から切り出した幅 1 5 m m、長さ 2 0 m m の試験片について、オートグラフ（島津製作所製、型式 A G S - 5 0 0 D）を用いて前記熱可塑性樹脂層を前記ポリオレフィン系樹脂発泡シートから剥離速度 3 0 0 m m / 分で剥離し、接着強度を測定する。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、適宜添加剤を含有することができる。添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、防霧剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、ダイオキシン抑制剤、エチレンガス吸収剤、脱臭剤、鮮度保持剤、抗菌剤などを挙げることができる。これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。

これらの添加剤は、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの特徴を損なわない限り発泡層、非発泡表面層およびその両方のいずれに配合してもかまわない。

またこれらの添加剤の配合方法は、予め本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの構成樹脂と添加剤を混練して樹脂組成物としておいたものを使用することもできるし、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シート製造時に、添加剤のマスターバッチ、または添加剤そのものをドライブレンドにより配合することもできる。

【 0 0 2 8 】

酸化防止剤の例としては、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、フェニルジイソデシルフォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、トリス-(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシル)フォスファイト、5-tert-ブチルフェニルブタンフェニルジ(トリデシル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤、3, 3'-チオジプロピオン酸ジラウリル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジトリデシル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジミリスチル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリル、3, 3'-チオジプロピオン酸ラウリルステ

アリル、ビス〔2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ-5-tert-ブチルフェニル)スルフィド、ペンタエリスリトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオネート)エステル、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾールなどのイオウ系酸化防止剤が挙げられる。

【0029】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、剛性向上のために、無機充填剤を含んでいてもよい。無機充填剤は発泡層、非発泡層、非発泡表面層のいずれか一層、または二以上の層に含んでいても構わないが、ポリオレフィン系樹脂発泡シートの重量を増加させずに剛性を向上させるためには、非発泡表面層のみに無機充填剤を含んでいることが特に好ましい。

かかる目的で用いる無機充填剤としては、酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、タルク、クレー、マイカ等が挙げられ、剛性、曲げ弾性率向上の面から特にタルク、硫酸マグネシウムが好ましい。

その量は、樹脂100重量部に対して5重量部以上150重量部以下の範囲が好ましい。無機充填剤が5重量部より少なければ、剛性が十分に向上せず、150重量部を超えると、ポリオレフィン系樹脂発泡シートが極端に重くなり好ましくない。無機充填剤の充填量は、シートの重量と剛性のバランスから樹脂100重量部に対して、40～70重量部であることが特に好ましい。

【0030】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法は特に限定されないが、フラットダイ(Tダイやコートハンガーダイ等)、ストレートダイ、サーキュラーダイ(クロスヘッドダイ等)などのダイから熔融樹脂を押出し、発泡させながら延伸を行なう方法が好ましく用いられる。また、熔融樹脂をダイから押し出し、発泡させた後に、延伸を行なう方法も好ましい。

【0031】

押し出されたシートの延伸方法としては、押し出されたシートを内部マンドレ

ルに沿って引き取る方法、サーキュラーダイから押し出したシートをエアブローで膨らませる方法などが挙げられる。

サーキュラーダイの口径は50mmφ以上であることが好ましく、80mmφ以上であることがより好ましい。

サーキュラーダイから押し出したシートを延伸する場合には、延伸比は2倍以上10倍以下であることが好ましく、2.5倍以上10倍以下であることがより好ましく、3倍以上10倍以下であることが特に好ましい。延伸比が2倍より小さいと、シート表面にしわが発生しやすい。一方、延伸比が10倍より大きいと、延伸時にシートが破れやすい。ここで、延伸比とは、内部マンドレルに沿って引き伸ばしたり、エアブローで膨張させた後のシートの内径のサーキュラーダイの口径に対する比を意味する。

【0032】

発泡倍率3倍以上40倍以下のポリオレフィン系樹脂発泡シートを製造するには、所望の発泡倍率が得られるように発泡剤の量を適宜調節すればよい。また、発泡層のセル壁密度、平均気泡径は、発泡層用の樹脂として適当な熔融粘度を有する熱可塑性樹脂を選択することにより調節することができる。

【0033】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造方法の一例を図面に基づいて説明する。

この例では、発泡層としてポリプロピレン、非発泡表面層としてポリプロピレン100重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン20重量部含む樹脂混合物、発泡剤として炭酸ガスを使用し、非発泡表面層／発泡層／非発泡表面層の3層構造のポリオレフィン系樹脂発泡シートを製造する。

【0034】

図1は、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造装置の一例を示したものである。製造装置1は、発泡層構成材料を押し出す押出機3、非発泡表面層構成材料を押し出す押出機5、ダイ7、マンドレル9、及び引取り機11を備えている。

【0035】

押出機 3 には、発泡剤である炭酸ガスを供給するポンプ 6 が設けられている。ホッパーから押出機 3 のシリンダー内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリーによりダイ 7 方向に送られつつ溶融される。炭酸ガスは十分に樹脂の溶融がされた時点で溶融樹脂に供給され、さらに均一に分散される。発泡剤を含有したポリプロピレンはダイ 7 に送り込まれる。押出機に公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機の改良が必要なく、好適な態様である。

【 0 0 3 6 】

非発泡表面層を構成するポリプロピレン 1 0 0 重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン 2 0 重量部含む樹脂混合物は、押出機 5 により溶融されてダイ 7 に送り込まれる。ダイ 7 は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、フラットダイ（Tダイ、コートハンガーダイ等）、ストレートダイ、サーキュラーダイ（クロスヘッドダイ等）などが例示される。

【 0 0 3 7 】

なお、発泡層構成材料と非発泡表面層構成材料とは、ダイ 7 内で溶融状態で積層されて押し出されるが、積層後の押出ダイス 7 内の滞留時間は 0. 1 ～ 2 0 秒が好適であり、0. 5 ～ 1 5 秒であることがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

ダイ 7 からチューブ状で送り出された 3 層発泡シートは、マンドレル 9 により所定の直径のチューブ 1 5 に成形され、冷却後引き取りローラー 1 1 により折り畳んで引き取られる。これを両折り畳み部にて切開すると 2 枚の 3 層構造のシートが得られる。また、一方の折り畳み部のみで切開して広げると、幅の広いシートが 1 枚の 3 層構造のシートが得られる。

【 0 0 3 9 】

得られた 3 層構造のシートを 2 枚重ねて貼り合わせると、非発泡表面層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡表面層の 5 層構造を有するシートが得られる。さらに積層して多層構造とすることもできる。

【 0 0 4 0 】

ダイの構造の好適な形態を図 2 に断面で示した。この例において使用したダイは、サーキュラーダイである。ダイ 7 には、発泡層を形成する樹脂の流路 2 3 a、2 3 b と、非発泡表面層を形成する樹脂の流路 2 4、2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d が形成されている。

【0 0 4 1】

ダイ 7 の樹脂流路方向の源流側端部には押出機 3 のヘッド 2 1 が接続され、源流側側部には押出機 5 のヘッド 2 2 が接続されている。ヘッド 2 1 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 2 3 a に入り、ダイ出口方向に送られる。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 2 3 b に送られる。

【0 0 4 2】

一方、非発泡表面層を形成する溶融樹脂は押出機 5 のヘッド 2 2 から供給され、流路 2 4 にて 2 4 a、2 4 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 2 3 b の両面に接着するように供給され 2 5 a において複層化される。流路 2 4 a、2 4 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 2 3 a の発泡層の両面を被覆するように 2 4 c、2 4 d に供給され、2 5 b において複層化される。

【0 0 4 3】

2 5 a、2 5 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイ出口 2 6 から押し出される。この大気圧への開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【0 0 4 4】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造では、溶融樹脂の吐出量 (Q : $\text{kg/h} \cdot \text{mm}$)、およびダイ 7 の口径 (D : $\text{mm} \phi$) が、 $Q/D \geq 0.3 \text{ kg/h} \cdot \text{mm}$ の関係にあることが好ましく、 $Q/D \geq 0.6 \text{ kg/h} \cdot \text{mm}$ であることがより好ましい。ダイ出口 2 6 のリップクリアランスは $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ であることがより好ましい。ダイ出口のテーパ角は $0^\circ \sim 5^\circ$ であることが好ましく、 $0^\circ \sim 1^\circ$ であることがより好ましい。テーパランド長は 10 mm 以下であることが好ましく、 5 mm 以下であることがより好ましい。ダイスのコア中心部と、ダイス出口のテーパランドのなす角

度は45°～80°であることが好ましく、50°～70°であることがより好ましい。

【0045】

発泡倍率を高めるために、ダイより押し出されたシートを真空チャンバーを通過させることは好適である。真空チャンバー内で発泡層は更に発泡し、高い発泡倍率の発泡層を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートを得ることができる。

【0046】

上記の例においては、いずれも単軸押出機を使用した例を示したが、二軸押出機などを使用してもよい。特に、発泡層構成材料を押し出す押出機として二軸押出機を使用することは好ましい。

【0047】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートは、必要に応じて成形などの加工を施して、種々の用途に使用することができる。具体的には、電子レンジ対応容器(HMR)などの食品容器、断熱材、スポーツ用具や梱包材等の緩衝材、断熱材、車両天井材等の自動車部品、シール材、建材、航空宇宙産業における断熱性が要求される樹脂を使用する用途等に使用することができる。特に、バリア樹脂からなる層を積層した電子レンジ対応容器などの食品容器として好適に用いることができる。食品容器の例としては、トレー、カップ、コップ、ボックスなどが挙げられる。

【0048】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートの成形方法としては、例えば、該ポリオレフィン系樹脂発泡シートを赤外線ヒーターなどにより加熱し軟化させ、次いで雄型、雌型、雄雌型対などの型を用いて、真空成形、圧空、真空圧空などの方法で賦形し、これを冷却し固化させる方法、あるいは真空、圧空の技術は使用せず、二つの嵌合可能な成形型間に本発明のポリオレフィン系樹脂発泡シートを供給し、プレスにより賦形する方法が挙げられる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

〔実施例 1〕

以下に示す方法により、非発泡表面層／発泡層／非発泡表面層の二種三層からなるポリオレフィン系樹脂発泡シートを作製し、さらにその後に表層にエチレンービニルエステル共重合体ケン化物、またはポリプロピレンからなる層を積層し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

(発泡層構成材料)

発泡層構成材料は、2 段階重合法によるポリプロピレンとポリエチレンを重量比 7 0 / 3 0 でペレットブレンドした混合物を使用した。以下にその重合方法を説明する。

【 0 0 5 0 】

(1) 固体触媒の合成

攪拌機付きの 2 0 0 L ステンレス製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン 8 0 L、テトラブトキシチタン 6 . 5 5 モル、フタル酸ジイソブチル 2 . 8 モル、およびテトラエトキシシラン 9 8 . 9 モルを投入し均一溶液とした。次に濃度 2 . 1 モル / L のブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 5 1 L を、反応容器内の温度を 5 °C に保ちながら 5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに 1 時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン 7 0 L で 3 回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が 0 . 6 K g / L になるようにトルエンを加えた後、*n*-ブチルエーテル 8 . 9 モルと四塩化チタン 2 7 4 モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを 2 0 . 8 モル加え 1 1 0 °C で 3 時間反応を行った。反応終了後、9 5 °C でトルエンで 2 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0 . 6 K g / L に調整した後、フタル酸ジイソブチル 3 . 1 3 モル、*n*-ジブチルエーテル 8 . 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、1 0 5 °C で 1 時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、9 5 °C でトルエン 9 0 L で 2 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0 . 6 K g / L に調整した後、*n*-ジブチルエーテル 8 . 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、9 5 °C で 1 時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 9 0 L で 3 回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を 0 . 6 K g / L に調整した後、*n*-ブチルエーテル 8 . 9 モルおよび四塩化チタン 1 3 7 モルを加え、9 5

℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った後、さらにヘキサン90Lで3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分11.0Kgを得た。

【0051】

固体触媒成分はチタン原子1.9重量%、マグネシウム原子20重量%、フタル酸エステル8.6重量%、エトキシ基0.05重量%、ブトキシ基0.21重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【0052】

(2) 固体触媒成分の予備活性化

内容積3Lのステンレス製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理したn-ヘキサン1.5L、トリエチルアルミニウム37.5ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン3.75ミリモル、上記固体触媒成分15gを添加し、槽内温度を5~15℃に保ちながらプロピレン15gを30分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【0053】

(3) プロピレン系重合体の重合

第1段階

ステンレス製の内容容積300Lの重合槽において、重合温度60℃、重合圧力27kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給しながら、トリエチルアルミニウム1.3ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン0.13ミリモル/hおよび予備活性化された固体触媒成分0.51g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.0kg/hの重合体を得られた。この時の重合体生成量は触媒1g当たり3920gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、固有粘度は7.7dl/gであった。得られた重合体は失活することなく第二槽目に連続的に移送した。

【0054】

第2段階

内容積の1m³の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度80℃、重合圧

力 $18 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ 、気相部の水素濃度 8 vol\% を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム 60 ミリモル/h 、 t -ブチル- n -プロピルジメトキシシラン 6 ミリモル/h を供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより 18.2 kg/h の重合体を得られた。この重合体の固有粘度は 1.9 dl/g であった。

【0055】

以上の結果から第2段階重合時の重合体生成量は触媒 1 g あたり 31760 g であり、第1重合槽と第2重合槽の重合重量比は $11/89$ であり、第2段階重合反応にて形成される部分の重合体の固有粘度は 1.2 dl/g と求められた。

【0056】

(4) 重合体のペレット化

上記2段階反応により得られた重合体粉末 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、フェノール系酸化防止剤（商品名：イルガノックス 1010 、チバスペシャルティケミカルズ社製） 0.05 重量部、フェノール系酸化防止剤（商品名：スミライザー BHT 、住友化学工業株式会社製） 0.2 重量部を加えて混合し、 230°C で溶融混練し、 MFR が 12 のペレットを得た。

【0057】

(5) 発泡層構成材料のブレンド

上記の方法により得られたポリプロピレンと、ポリエチレン（商品名：スミカセン $G201$ 、住友化学工業株式会社製）のペレットを重量比 $70/30$ でドライブレンドしたものを得た。

【0058】

(非発泡表面層構成材料)

非発泡表面層構成材料としては、ポリプロピレン（商品名： $PF814$ 、モンテル社製、融点： 159.0°C 、結晶化温度： 130.1°C 、 MFR ： 2.2 g/10分 ） 100 重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（商品名：アドマー $QF551$ 、三井化学株式会社製、融点： 135°C 、 MFR ： 5.7 g/10分 ） 20 重量部をドライブレンドした樹脂混合物を使用した。

【 0 0 5 9 】

(押 出 発 泡)

5 0 m m Φ 二 軸 押 出 機 (3) と 3 2 m m Φ 単 軸 押 出 機 (5) に 9 0 m m Φ サークューラダイ (7) を取り付けた装置を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体／ポリエチレンの 7 0 / 3 0 (重量比) 混合物 1 0 0 重量部に対して 1 重量部の核剤 (商品名 : ハイドロセロール、ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製) をブレンドした原料を押出機 (3) のホッパーに投入し、溶融が進んだ位置から炭酸ガス 1 重量部を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶融しダイ (7) に送り込んだ。上記の発泡層となる溶融混合物と押出機 (5) により送り込まれる非発泡表面層となる溶融樹脂をダイ内で積層した後に押出し、直後に設置された 2 1 0 m m ϕ マンドレル (9) に沿って冷却し、 2 . 3 倍に拡張した。後にこの円筒状発泡シートにカッターでスリットを入れ、円筒を開いて平板状発泡シートとし、引取機 (1 1) にて引き取った。

【 0 0 6 0 】

(ポリオレフィン系樹脂発泡シートと熱可塑性樹脂層の積層)

上述の方法により得られたポリオレフィン系樹脂発泡シート (1 2) と、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物 (E V O H) フィルム (商品名 : エバー E F - E フィルム、株式会社クラレ製、厚さ : 1 5 μ m) 、または無延伸ポリプロピレンフィルム (C P P) (商品名 : 東洋紡「パイレン」フィルム - C T P 1 1 4 6 、東洋紡績株式会社製、厚さ : 8 0 μ m) のいずれか (1 3) を、 1 2 0 $^{\circ}$ C に温調した二本のニップロール (1 4) の間にライン速度 1 m / 分を通し、ニップ部に熱風発生装置 (1 5) を接続したエアナイフ (1 6) からニップロール部の熱風温度が 1 9 0 $^{\circ}$ C になるように熱風をあてることにより、ポリオレフィン系樹脂発泡シートとエチレンービニルエステル共重合体ケン化物フィルムを熱貼合した積層体 (1 7) を得た。

【 0 0 6 1 】

〔 実施例 2 〕

非発泡表面層構成材料を以下の樹脂混合物を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリオレフィン系樹脂発泡シート、およびその積層体を作製し、そ

の物性を評価した。結果を表 1 に示す。

（非発泡表面層構成材料）

非発泡表面層構成材料としては、ポリプロピレン（商品名：PF814、モンテル社製、融点：159.0℃、結晶化温度：130.1℃、MFR：2.2g/10分（230℃））100重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（商品名：アドマーQF551、三井化学株式会社製、融点：135℃、MFR：5.7g/10分（230℃））20重量部、エチレンービニルエステル共重合体ケン化物（商品名：エバールEPE-105、株式会社クラレ製、融点：165℃、MFR：5.5g/10分（190℃））30重量部をドライブレンドした樹脂混合物を使用した。

【0062】

〔実施例 3〕

非発泡表面層構成材料を以下の樹脂組成物を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリオレフィン系樹脂発泡シート、およびその積層体を作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

（非発泡表面層構成材料）

非発泡表面層構成材料としては、ポリプロピレン（商品名：PF814、モンテル社製、融点：159.0℃、結晶化温度：130.1℃、MFR：2.2g/10分（230℃））100重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（商品名：アドマーQF551、三井化学株式会社製、融点：135℃、MFR：5.7g/10分（230℃））20重量部、タルク（商品名：ミクロンホワイト#5000S、林化成株式会社製、主成分：けい酸マグネシウム）80重量部をドライブレンドし、同方向二軸押出機（商品名：PCM45、株式会社池貝製、45mmφ、L/D30）により、200rpm、ダイ温度240℃で造粒し、乾燥した樹脂組成物を使用した。

【0063】

〔実施例 4〕

非発泡表面層構成材料に後述の樹脂混合物（A）、非発泡層構成材料に樹脂（B）を使用し、後述する押出發泡方法により、非発泡表面層／非発泡層／発泡層

／非発泡層／非発泡表面層の構成からなる三種五層ポリオレフィン系樹脂発泡シートを作製する以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリオレフィン系樹脂発泡シート、およびその積層体を作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

(非発泡表面層構成材料)

(樹脂混合物 (A))

非発泡表面層構成材料 (A) としては、ポリプロピレン (商品名: PF814、モンテル社製、融点: 159.0℃、結晶化温度: 30.1℃、MFR: 2.2g/10分) 100 重量部に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (商品名: アドマー QF551、三井化学株式会社製、融点: 135℃、MFR: 5.7g/10分) 20 重量部をドライブレンドした樹脂混合物を使用した。

(樹脂 (B))

非発泡層構成材料 (B) としては、長鎖分岐を有するポリプロピレン (商品名: PF814、モンテル社製、融点: 159.0℃、結晶化温度: 130.1℃、MFR: 2.2g/10分) を使用した。

【0064】

(押出發泡)

発泡層押出用に 50mmφ二軸押出機 (3) と、非発泡表面層押出用に 32mmφ単軸押出機 (5) と、非発泡層押出用に 32mmφ単軸押出機 (5') に、90mmφサーキュラーダイ (7) を取り付けた装置を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体／ポリエチレンの 70/30 (重量比) 混合物 100 重量部に対して 1 重量部の核剤 (商品名: ハイドロセロール、ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製) をブレンドした原料を押出機 (3) のホッパーに投入し、溶融が進んだ位置から炭酸ガス 1 重量部を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶融しダイ (7) に送り込んだ。上記の発泡層となる溶融混合物と押出機 (5) (5') により送り込まれる非発泡表面層、非発泡層となる溶融樹脂をダイ内で積層した後に押出し、直後に設置された 210mmφマンドレル (9) に沿って冷却し、2.3 倍に拡張した。後にこの円筒状発泡シートにカッターでスリットを入れ、円筒を開いて平板状発泡シートとし、引取機 (11) にて引き取った。

【0065】

〔実施例 5〕

非発泡表面層構成材料を以下の樹脂組成物を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリオレフィン系樹脂発泡シート、およびその積層体を作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

(非発泡表面層構成材料)

非発泡表面層構成材料としては、ポリプロピレン（商品名：PF814、モンテル社製、融点：159.0℃、結晶化温度：130.1℃、MFR：2.2 g/10分（230℃））100重量部に対し、ポリプロピレン樹脂からなる非発泡表面層および発泡層からなり、非発泡表面層/発泡層/非発泡層＝80/2200/80 μmの多層発泡シートに、無延伸ポリプロピレン（以下CPPと略記する）/無水マレイン酸変性ポリプロピレン/エチレンービニルエステル共重合体ケン化物/無水マレイン酸変性ポリプロピレン/CPP＝25/10/30/10/25 μmからなる厚さ100 μmの多層フィルムを積層したポリオレフィン系樹脂発泡シートをスクラップした樹脂を100重量部配合した、樹脂混合物を使用した。

【0066】

〔比較例 1〕

非発泡表面層構成材料を以下の樹脂を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法によりポリオレフィン系樹脂発泡シート、およびその積層体を作製し、その物性を評価した。結果を表 1 に示す。

(非発泡表面層構成材料)

非発泡表面層構成材料としては、ポリプロピレン（融点：159.0℃、結晶化温度：130.1℃、MFR 2.2 g/10分（230℃））100重量部を使用した。

【0067】

(赤外吸収スペクトル)

発泡シートの表面層を構成する樹脂を用い、200℃で3分間熱プレスし、さらに30℃5分間の冷却プレスに付して厚さ60 μmのフィルムを作製した。このフィルムをFT-IR測定装置（型式：1600型、パーキンエルマー（株）

製) に装填し、赤外吸収スペクトルを測定した。

赤外吸収スペクトルにおいて、 $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 の比、 A_1 / A_2 を算出した。

【0068】

(接着強度)

ポリオレフィン系樹脂発泡シートと熱可塑性樹脂からなる層の積層体を使用し、この積層体から切り出した幅 15 mm、長さ 20 mm の試験片について、オートグラフ (商品名) (島津製作所製、型式: AGS-500D) を用いて前記積層体の熱可塑性樹脂からなる層を前記ポリオレフィン系樹脂発泡シートから剥離速度 300 mm/分 で剥離し、接着強度を測定した。

接着強度が $5 \text{ kg} / 15 \text{ mm}$ 幅未満である場合には積層体は接着性に劣る。接着強度が $5 \text{ kg} / 15 \text{ mm}$ 幅以上の場合には、積層体は適度の接着性を有する。

【0069】

(外観)

発泡シートの非発泡表面層の外観を目視により評価し、その結果を以下の記号を用いて表 1 に示した。

◎: 著しく優れる。 ○: 優れる。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
シート全厚さ (mm)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
非発泡表面層厚さ (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
赤外吸収スペクトル						
A 1	0.13	0.14	0.04	0.02	0.014	0
A 2	2.2	2.7	2.2	2.1	2.7	2.9
A 1 / A 2	0.06	0.05	0.02	0.01	0.005	0
非発泡層厚さ (mm) (発泡層、非発泡 表面層以外の層)	0	0	0	0.1	0	0
非発泡表面層発泡倍率 (倍)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡層発泡倍率 (倍)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
EVOH接着強度 (kg)	6.2	6.8	5.6	6.4	5.9	4.1
C P P接着強度 (kg)	8.2	8.8	7.7	8.4	7.9	8.2
外観	○	○	◎	◎	○	○

【図面の簡単な説明】

【図 1】

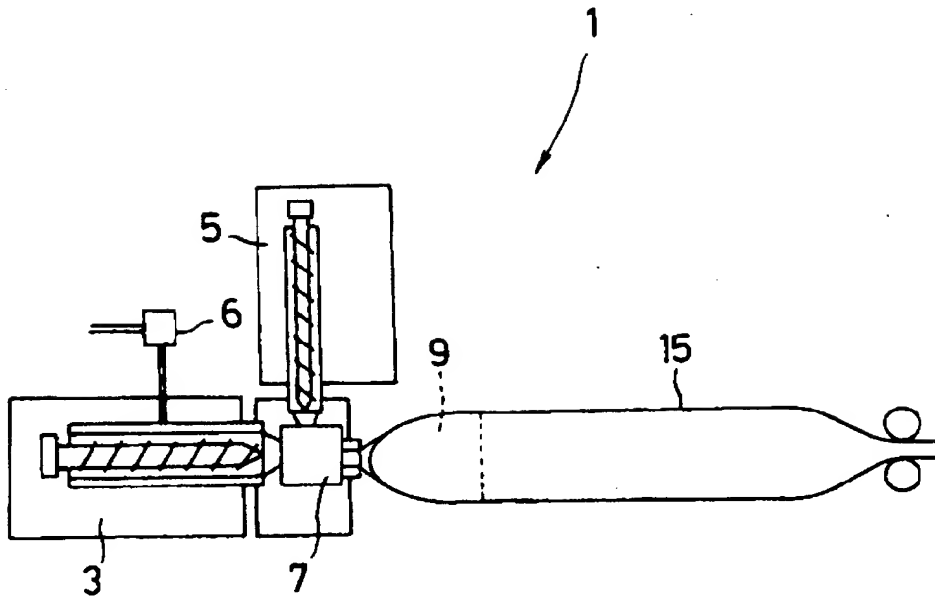
ポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造装置の好適な構成態様を模式的に示した図。

【図 2】

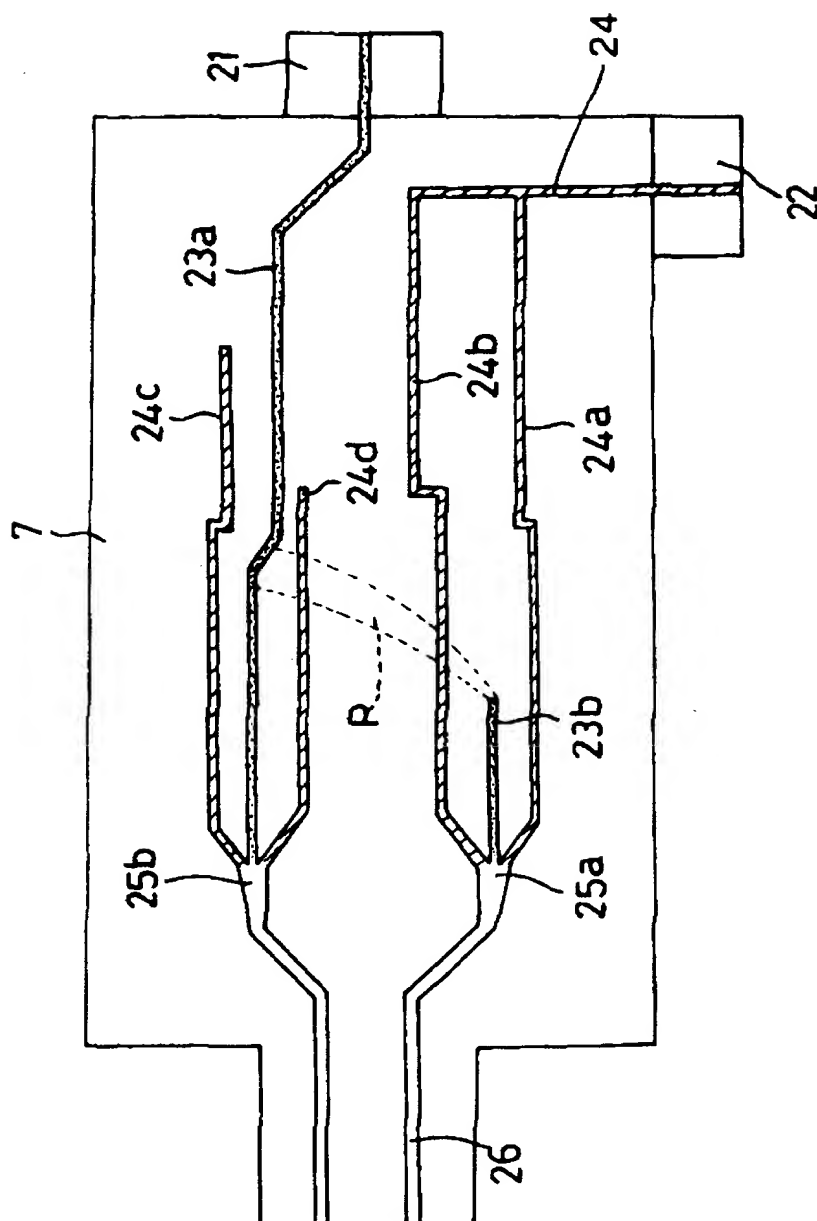
ポリオレフィン系樹脂発泡シートの製造装置におけるヘッドの好適な構成を例示した断面図。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

エチレンービニルエステル共重合体ケン化物からなる層を積層したときに高い接着強度を有し、かつポリオレフィン系樹脂など比較的極性の低い熱可塑性樹脂においても高い接着強度を有するポリオレフィン系樹脂発泡シートを提供する。

【解決手段】

ポリオレフィン系樹脂発泡層の少なくとも片側に、赤外吸収スペクトルにおける $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_1 の、 $1455 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域内の最大の吸光度 A_2 に対する比、 A_1 / A_2 が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ の範囲内にある熱可塑性樹脂組成物からなる非発泡表面層を配する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社